

二酸化チタンを利用する光触媒の成膜法は基本的にはゾルゲル法の応用である。

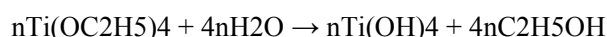
ゾルゲル法は、一般に金属の有機化合物溶液を出発原料として、溶液中の化合物の加水分解・重合によって溶液を金属の酸化物あるいは、水酸化物の微粒子が溶解したゾルとし、さらに反応を進ませてゲル化してできた非晶質である多孔質ゲルを加熱して結晶体をつくる方式と定義できる[1]。

二酸化チタン結晶の成膜にあたってゾルゲル法を適用するには、当面大別して2方法のゾルが検討できる。第1の方法はアルコキシドを水に溶解させて加水分解し、溶液を調製する手法、第2の方法はアルコキシドをアルコールに溶解させて調整する方法である。

1) 水溶媒法

第1の方法は水溶媒とする調製手法である。

図. 37のようにチタンのアルコキシド溶液にアルコールを添加して混合溶液をつくる。次にこの混合溶液に加水分解に必要な水、触媒としての硝酸などを加えて出発溶液を調製する。この出発溶液を一定温度で攪拌してアルコキシドの加水分解と重縮合反応を行わせ、チタンの水酸化物微粒子が生成させチタニアゾルを作る。この過程は次の式であらわすことができる。



アルコールが除去されることで重合反応が進行しやすくなるため、アルコール分の蒸散を促すなどの反応を促進する方法が採られるが、加水分解の速度が速すぎると硝酸などの触媒を入れることで反応が不均質になることがある。こうなると沈降が起こり、均一なゾルとはならない。溶液に水分が徐々に浸透、吸収されるようプロセスを工夫してやるのが肝要で、如何に超微粒子体が均一に分散されるようにゾルをつくれるかが完成した光触媒膜の機能を左右する。

2) アルコール溶媒法

次に第2の方法として挙げられるのは、アルコール溶媒手法である。

これはチタンアルコキシドをアルコールに溶解させる手法であるが、アルコール中といえども、水分を含有している以上、チタンアルコキシドは一気に加水分解が進行するため、白濁し水酸化チタンを生成する。この反応を遅延させるために、アミン類などの抑制剤を添加する。溶媒にアルコールを用いるこの手法ではアルコールの揮発性に伴い、濃度変動をきたしやすく使用にあたっては管理が必要である。

ゾルゲル法で膜を生成する手法として一般に知られているのはディップコーティング法、スピコーティング法であるが、何れも一長一短がある。ディップコーティング法は浸漬、引上げといった工程が単純で簡単に実験できるが、1回のコーティングに時間がかかる。

スピコーティング法は高速で回転する基材にゾルを滴下することで成膜するため、極めて迅速に成膜が可能であるが、基材を高速回転させられる装置が必要で、広い面積の基板を高速回転させることは実験上、危険を伴うとともに装置としても無理である。

こうした条件から最も普遍的に用いられている手法はディップコート法であり[2]、この方法でチタニアの成膜を行った。

前項の要領で調製されたチタニアゾルに、基材であるパイレックスガラス板や管などを浸漬した後、引き上げるというプロセスを用いて基材表面にチタニアゾルをコートする。その後乾燥、焼成という先に示した図．3の一連の工程を繰り返すことにより、透明な二酸化チタン薄膜光触媒を作製した。ここでコーティングを如何に均一かつ、平滑にコートできるか、焼成温度を如何にコントロールできるかなどの要素を検討する。

ディップコーティングの工程は図．4[3]に示すように次の4工程に分けられる。

□浸漬 (Immersion) □引上げ (Withdrawal) □保持 (Drainage) □乾燥 (Evaporation) である。量産を目的とした生産の場合と、実験室で研究者自身の目的とする成膜を試行する場合とは自ずと違いはあるが、通常、□の浸漬工程では液面をなるべく波立たせず穏やかに浸漬すれば特に速度の影響はあまり考えなくて良い。しかし□の引上げ工程ではゆっくりと、かつ均一な速度で液面が絶対に波立たないような工夫が必要である。この引上げ工程が成膜工程となるからである。□の保持工程では a)単に液の滴下を待つ場合、b)ここで加水分解を行う工程とする場合などそれぞれ、時間の取り方が一様ではない。□の乾燥工程では引上げにより完了した成膜が乾燥、焼成工程にいたるまでに膜厚変化ないようにするために必要と考えられる。

ディップコーティング法による膜の厚さと引上げ速度については次式で表されることが「ゾルゲル法の科学」(作花済夫著、(株)アグネ承風社刊、1988)に詳解されている。

$$t = K \cdot (\eta v / \rho g)^{1/2}$$

t: 膜厚

K: キャピラリー数を含む定数

η : 液の粘度

v: 引上げ速度

ディップコーティングの際に、透明で耐久性のある二酸化チタン薄膜を作るためには均一、平滑かつ極めて薄い膜を積層する必要がある。ゾルゲル法では厚い膜はクラックの原因や、基材からの剥離を招く要因として考えられているためである。

ここで引き上げ速度が速すぎると膜厚が厚くなり、ひどい場合には白濁したり、不透明な脆い膜ができたりしてしまう。また、ゆっくり引き上げても、滑らかに引き上げられないと膜厚が不均一となり、焼成の際に歪みが生じクラックが入って剥離してしまう。すなわち、ゆっくりとかつ滑らかに引き上げることが最も重要である。

□□□□□□□

[1] 作花済夫著、“ゾルゲル法の科学”、(株)アグネ承風社、東京都新宿区西早稲田 3-31-9、(1988)、 p 1

[2] 同上、 p85

[3] Sol-Gel Science, C.Jeffery Brinker, George W. Scherer, Academic Press. Inc., San Diego, p789, Fig.1 (1990)

[戻る](#)